

PCI Internationales Bûro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5:

C11D 1/825, 1/72

A2

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 91/09925

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

11. Juli 1991 (11.07.91)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP90/02170

(22) Internationales Anmeldedatum:

13. Dezember 1990 (13.12.90)

(30) Prioritätsdaten:

P 39 42 727.7

22. Dezember 1989 (22.12.89) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HEN-KEL KÖMMANDITGESELLSCHAFT AUF ÄKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).

(72) Erfinder; und

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GEKE, Jürgen [DE/DE];
Stoffeler Damm 108, D-4000 Düsseldorf (DE). STE-DRY, Bernd [DE/DE]; Eichendorffstraße 11, D-4152
Kempen 1 (DE). HIRTHE, Raina [DE/DE]; Lübecker Straße 5, D-5000 Köln 40 (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGE-SELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP-Patentabteilung, Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), L NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.

Veröffentlicht

Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

(54) Title: USE OF A COMBINATION OF NON-IONIC SURFACE-ACTIVE AGENTS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG EINER KOMBINATION NICHTIONISCHER TENSIDE

(57) Abstract

The invention concerns the use, for cleaning hard surfaces, of a combination of non-ionic surface-active agents, the combination containing: (a) at least one alk(en)yl ethoxylate of general formula (I): R1-O-(CH2CH2O)n-H, in which R1 is a straightchain or branched-chain alkyl or alkenyl group with 6-18 C-atoms or a cyclic alkyl group with 5-6 C-atoms, and n is a number in the range from 2 to 12, and (b) at least one alk(en)yl ethoxylate propoxylate of general formula (II): R²-O-(CH₂CH₂O)_p-A-H, in which R² is a straight-chain or branched-chain alkyl or alkenyl group with 6-18 C-atoms or a cyclic alkyl group with 5-6 C-atoms, p is a number in the range 2 to 10 and A is a group of the type -(CH₂-CH(CH₃)-O)_q- or -(CH(CH₃)-CH₂-O)_r-, the sum q + r being a number in the range from 2 to 8, the ratio by weight of components a and b being in the range from 10:1 to 1:10.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung einer Kombination nichtionischer Tenside, enthaltend: (a) mindestens ein Alk(en)yl-ethoxylat der allgemeinen Formel (I): R¹-O-(CH2CH2O)n-H, in der R¹ einen linearen oder verzweigten Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 18 C-Atomen oder einen cyclischen Alkylrest mit 5 bis 6 C-Atomen und n eine Zahl im Bereich von 2 bis 12 bedeuten, und (b) mindestens ein Alk(en)yl-ethoxylatpropoxylat der allgemeinen Formel (II): R²-O-(CH₂CH₂O)_p-A-H, in der R² einen linearen oder verzweigten Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 18 C-Atomen oder einen cyclischen Alkylrest mit 5 bis 6 C-Atomen, p eine Zahl im Bereich von 2 bis 10 und A Reste vom Typ -(CH2-CH(CH3)-O)qund -(CH(CH₃)-CH₂-O)_r- bedeuten, wobei die Summe (q + r) eine Zahl im Bereich von 2 bis 8 ist, wobei das Gewichtsverhältnis der Komponenten a:b im Bereich von 10:1 bis 1:10 liegt, zur Reinigung von harten Oberflächen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML.	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinca	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senega!
CH	Schweiz	KR	Republik Korca	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
cs		MC	Monaco	OD.	Toroning.
DE	Deutschland				
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		



Verwendung einer Kombination nichtionischer Tenside

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung einer Kombination nichtionischer Tenside - gegebenenfalls mit üblichen Zusatzstoffen - zur Reinigung harter Oberflächen. Für solche Aufgaben werden üblicherweise sogenannte "Industriereiniger" eingesetzt.

Derartige Industriereiniger werden hauptsächlich in der Automobilindustrie sowie deren Zulieferindustrien zur Reinigung und Passivierung vorwiegend in Spritzreinigungsanlagen verwendet. Sie eignen sich zur Zwischen- und Endreinigung spanlos sowie spangebend bearbeiteter Teile in Aggregate- und Montagewerken. Praktisch alle relevanten Materialien, wie Eisen und Stahl, Aluminium, Silumen, Kupfer, Messing, Zink und Kunststoffe, können behandelt werden und die Mehrzahl aller Kontaminationen auf organischer oder anorganischer Basis, wie Kühlschmierstoffe, Rostschutzöle, Bearbeitungsöle, Ziehhilfsmittel, Pigmente und leichter Metallabrieb, können entfernt werden. Derartige Reinigungsmittel können auch in üblichen Tauchverfahren Anwendung finden, jedoch ist deren Anwendung im Spritzverfahren üblicherweise bevorzugt.

Die chemischen Basiskomponenten derartiger Indutriereiniger sind üblicherweise Tenside und organische Korrosionsinhibitoren. Die letzteren gewährleisten einen temporären Korrosionsschutz während und nach der Behandlung. Zusätzlich enthalten derartige Reinigungsmittel in der Regel Substanzen, die in der Lage sind, einer uner-

wünschten Schaumentwicklung entgegenzuwirken. Der Einsatz solcher schauminhibierender Zusätze ist in den meisten Fällen dadurch bedingt, daß die von den Substraten abgelösten und in den Reinigungsbädern sich ansammelnden Verunreinigungen als Schaumbildner wirken. Daneben kann die Verwendung von sogenannten Antischaummitteln auch aufgrund der Tatsache erforderlich sein, daß die Reinigungsmittel selbst Bestandteile enthalten, die unter den vorgegebenen Arbeitsbedingungen – d.h. insbesondere bei Spritzverfahren – zu unerwünschter Schaumbildung Anlaß geben, beispielsweise anionische Tenside oder bei der jeweiligen Arbeitstemperatur schäumende nichtionische Tenside.

Aus "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", 4. Auflage, Band 22 (1982), Seiten 489 bis 493, ist die Verwendung von Fettalkohol-polyethylenglykolethern - auch Fettalkohol-ethoxylate genannt - als Tensidkomponente in Wasch- und Reinigungsmitteln bekannt. Jedoch sind derartige Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettalkohole nicht für den Einsatz in Spritzverfahren geeignet, da sie bei Anwendungstemperaturen im Bereich von 15 bis 80 °C stark schäumen. Es ist ferner bekannt, Fettalkohol-ethoxylatpropoxylate als schwach schäumende Waschrohstoffe einzusetzen; vgl. beispielsweise den vorstehend zitierten Ullmann-Band, Seite 494.

Der vorliegenden Erfindung lag demgegenüber die Aufgabe zugrunde, Tensid-Kombinationen zur Reinigung harter Oberflächen bereitzustellen, welche im gesamten anwendungstechnisch relevanten Temperaturbereich, nämlich im Bereich von 15 bis 80 °C, schaumarme Eigenschaften zeigen und somit für den Einsatz in Spritzverfahren geeignet sind. Darüber hinaus sollen diese Tensid-Kombinationen ein hohes Reinigungsvermögen und ausgezeichnete Benetzungseigenschaften gegenüber den damit behandelten Substraten aufweisen; ferner sollen

sich diese Tensid-Kombinationen mit in Industriereinigern üblichen Zusätzen gut konfektionieren lassen, ein gutes, fleckenfreies Ablaufen der Reinigungsmittellösungen von den behandelten Substratoberflächen ermöglichen und demulgierende Eigenschaften bezüglich nicht-selbstemulgierender Öle und Fette aufweisen.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß Mischungen der vorstehend angeführten nichtionischen Tenside über einen weiten Mischungsbereich die in der vorstehenden Aufgabenstellung beschriebenen Forderungen voll erfüllen.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit die Verwendung einer Kombination nichtionischer Tenside, enthaltend:

(a) mindestens ein Alk(en)yl-ethoxylat der allgemeinen Formel (I)

$$R^{1}-0-(CH_{2}CH_{2}O)_{n}-H$$
 (I)

in der \mathbb{R}^1 einen linearen oder verzweigten Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 18 C-Atomen oder einen cyclischen Alkylrest mit 5 bis 6 C-Atomen und n eine Zahl im Bereich von 2 bis 12 bedeuten,

und

(b) mindestens ein Alk(en)yl-ethoxylatpropoxylat der allgemeinen Formel (II)

$$R^{2}-0-(CH_{2}CH_{2}O)_{p}-A-H$$
 (II)

in der R^2 einen linearen oder verzweigten Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 18 C-Atomen oder einen cyclischen Alkylrest mit 5 bis 6 C-Atomen, p eine Zahl im Bereich von 2 bis 10 und A Reste vom Typ -(CH₂-CH(CH₃)-0)_q- und -(CH(CH₃)-CH₂-0)_r- bedeu-

ten, wobei die Summe (q + r) eine Zahl im Bereich von 2 bis 8 ist,

wobei das Gewichtsverhältnis der Komponenten a: b im Bereich von 10:1 bis 1:10 liegt, zur Reinigung von harten Oberflächen.

Bezüglich der erfindungsgemäß zu verwendenden Tensid-Komponenten a und b gilt im einzelnen das Folgende:

In der vorstehend genannten allgemeinen Formel (I) der Komponenten a steht \mathbb{R}^1 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 18 C-Atomen. Als Substituent \mathbb{R}^1 kommen somit die folgenden Reste in Frage: n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl und n-Octadecyl sowie die verzweigtkettigen Isomere der genannten Alkylreste. Anstelle der gesättigten Alkylreste kann \mathbb{R}^1 auch die ungesättigten Alkylreste (Alkenylreste) mit einer Anzahl von C-Atomen im oben genannten Bereich bedeuten, die gleichfalls linear oder verzweigt sein können. Ferner kann \mathbb{R}^1 auch für einen cyclischen Alkylrest mit 5 bis 6 C-Atomen, d.h. Cyclopentyl oder Cyclohexyl, stehen. Die Anzahl der Ethoxyreste im Molekül - Index n - liegt im Bereich von 2 bis 12.

Im Sinne der Erfindung werden bevorzugt solche Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Komponente a eingesetzt, in denen R^1 einen linearen Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 18 C-Atomen und n eine Zahl im Bereich von 2 bis 10 bedeuten. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet man als Tensid-Komponente a das Umsetzungsprodukt von Octanol (R^1 = linearer Alkylrest mit 8 C-Atomen) mit 4 Molen Ethylenoxid.

Zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sei beispielsweise auf die vorstehend zitierte Ullmann-Monographie verwiesen. Derartige Produkte sind auch im Handel erhältlich, beispielsweise unter der Markenbezeichnung DEHYDOL^R (Henkel KGaA, Düsseldorf).

In der vorstehend genannten allgemeinen Formel (II) der Tensid-komponenten b steht R^2 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 18 C-Atomen oder einen cyclischen Alkylrest mit 5 bis 6 C-Atomen. Als Substituent R^2 kommen somit alle diejenigen Reste in Frage, die vorstehend bereits im Zusammenhang mit dem Substituenten R^1 der allgemeinen Formel (I) erläutert worden sind. Die Anzahl der Ethoxyreste im Molekül – Index p – liegt im Bereich von 2 bis 10. Der Substituent A in der allgemeinen Formel (II) steht für Propoxyreste, wobei die Anzahl der Propoxyreste – Index (q + r) – im Bereich von 2 bis 8 liegt.

Im Sinne der Erfindung werden als Komponente b bevorzugt solche Verbindungen der allgemeinen Formel (II) eingesetzt, in denen R² einen linearen Alkylrest mit 8 bis 18 C-Atomen, p eine Zahl im Bereich von 2 bis 5 und A Propoxyreste bedeuten, und die Summe (q + r) eine Zahl im Bereich von 4 bis 6 ist. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet man als Tensid-Komponenten b das Umsetzungsprodukt von technischem Laurylalkohol – der Alkylreste mit 12 bis 18 C-Atomen aufweist (davon ca. 80 % mit 12 bis 14 C-Atomen) – mit 2 bis 4 Molen Ethylenoxid und 4 bis 6 Molen Propylenoxid oder das Umsetzungsprodukt von n-Octanol mit 2 bis 6 Molen Ethylenoxid und 2 bis 5 Molen Propylenoxid.

Zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (II) sei beispielsweise gleichfalls auf die vorstehend zitierte Ullmann-Monographie verwiesen. Auch derartige Produkte sind im Handel er-

б

hältlich, beispielsweise unter der Markenbezeichnung DEHYPON^R-LS bzw. -LT (Henkel KGaA, Düsseldorf).

Den erfindungsgemäß zu verwendenden Tensid-Kombinationen können, je nach Einsatzgebiet und Verwendungszweck, weitere nichtionische Tenside zugefügt werden. Nach einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäß zu verwendenden Tensid-Kombinationen als zusätzliche Komponente c mindestens einen Alk(en)yl-ethoxylat-mischether der allgemeinen Formel (III)

$$R^3-0-(CH_2CH_2O)_S-R^4$$
 (III)

in der R^3 einen linearen oder verzweigten Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 18 C-Atomen oder einen cyclischen Alkylrest mit 5 bis 6 C-Atomen, s eine Zahl im Bereich von 2 bis 12 und R^4 einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen bedeuten, wobei das Gewichtsverhältnis der Komponenten (a + b): c im Bereich von 1: (0,1) bis 4) liegt.

In der vorstehend angegebenen allgemeinen Formel (III) der Tensid-Komponenten c steht \mathbb{R}^3 mithin für einen linearen oder verzweigten Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 18 C-Atomen oder einen cyclischen Alkylrest mit 5 bis 6 C-Atomen. Als Substituent \mathbb{R}^3 kommen somit alle diejenigen Reste in Frage, die vorstehend bereits im Zusammenhang mit dem Substituenten \mathbb{R}^1 der allgemeinen Formel (I) erläutert worden sind. Die Anzahl der Ethoxyreste im Molekül – Index s – liegt hier im Bereich von 2 bis 12. Der Substituent \mathbb{R}^4 in der allgemeinen Formel (III) steht für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen; somit für Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl sowie für die entsprechenden verzweigtkettigen Isomere. Derartige Alk(en)yl-

ethoxylat-mischether, die auch als endgruppenverschlossene Fett-alkohol-polyethylen-glykolether bezeichnet werden, werden in den deutschen Offenlegungsschriften 33 15 951, 37 27 378 und 38 00 490 näher beschrieben. In diesen deutschen Offenlegungsschriften wird auch die Herstellung dieser nichtionischen Tenside im einzelnen offenbart.

Im Sinne der Erfindung ist es bevorzugt, als zusätzliche Komponente c der Tensid-Kombination mindestens einen Alkyl-ethoxylat-mischether der allgemeinen Formel (III) zu verwenden, wobei \mathbb{R}^3 einen linearen Alkylrest mit 8 bis 10 C-Atomen, s eine Zahl im Bereich von 3 bis 5 und \mathbb{R}^4 einen n-Butylrest bedeuten. Besonders bevorzugte Alkyl-ethoxylat-mischether der allgemeinen Formel (III) sind Anlagerungsprodukte von 3,5 bis 4,5 Mol Ethylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 10 C-Atomen, die mit einem n-Butylrest verethert sind.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Tensid-Kombinationen zeichnen sich ferner durch ein bestimmtes Gewichtsverhältnis der Komponenten a: b aus, welches im allgemeinen im Bereich von 10: 1 bis 1: 10 liegt. Werden nur diese beiden Komponenten in der erfindungsgemäßen Weise verwendet, so liegt das bevorzugte Gewichtsverhältnis der Komponenten a: b im Bereich vom 2: 1 bis 1: 2. Enthält die erfindungsgemäß zu verwendende Tensid-Kombination hingegen die zusätzliche Komponente c, so liegt das Gewichtsverhältnis der Komponenten (a + b): c im Bereich von 1: 0,1 bis 1: 4, bevorzugt im Bereich von 1: 0,1 bis 1: 1,5.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Tensid-Kombinationen zeichnen sich durch ein hohes Reinigungsvermögen bei Temperaturen im Bereich von 15 bis 80 °C aus. In dem genannten Temperaturbereich sind sie

darüberhinaus auch im Spritzverfahren problemlos verwendbar, da sie keine unerwünschte Schaumentwicklung bedingen. Weitere Vorteile sind: sehr gute Benetzungseigenschaften, sehr gute demulgierende Eigenschaften bezüglich nicht-selbstemulgierender Öle und Fette sowie eine gute Konfektionierbarkeit mit in Industriereinigern üblicherweise verwendeten Zusatzstoffen.

Als Zusatzstoffe, die im Sinne der Erfindung vorzugsweise zusätzlich zu den erfindungsgemäß zu verwendenden Tensid-Kombinationen eingesetzt werden, kommen in Frage: Gerüstsubstanzen und/oder Komplexbildner, Korrosionsinhibitoren sowie Basen oder Säuren. Gegebenenfalls können auch noch Stabilisatoren, Lösungsvermittler oder antimikrobielle Wirkstoffe als Zusätze Verwendung finden.

Als Gerüstsubstanzen und/oder Komplexbildner können beispielsweise Alkalimetallorthophosphate, -polyphosphate, -silikate, -borate, -carbonate, -polyacrylate und -gluconate eingesetzt werden, sowie Phosphonsäuren oder Phosphonoalkancarbonsäuren bzw. deren wasserlösliche Alkalimetallsalze, beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure oder 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure. Geradkettige oder verzweigte aliphatische Carbonsäuren bzw. deren Salze sind als wirkungsvolle Korrosionsinhibitoren geeignet. Insbesondere werden hierbei Alkanolaminsalze von geradkettigen oder verzweigten Monocarbonsäuren mit 8 bis 11 C-Atomen als Korrosionsinhibitoren verwendet. Je nach Anwendungszweck können die wäßrigen Lösungen der erfindungsgemäß zu verwendenden Tensid-Kombinationen sauer oder auch alkalisch sein; dementsprechend enthalten sie überschüssige Säure oder aber Basen, beispielsweise Natriumhydroxid und/oder Kaliumhydroxid.

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Tensid-Kombinationen erfolgt durch einfaches Vermischen der einzelnen Komponen-

ten. In gleicher Weise erfolgt auch die Herstellung entsprechender pulverförmiger oder flüssiger Reinigungsmittel durch Vermischen der erfindungsgemäß zu verwendenden Tensid-Kombinationen mit den anderen Zusatzstoffen und gegebenenfalls Wasser. Im Sinne der Erfindung enthalten derartige Reinigungsmittel 1 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-% der erfindungsgemäß zu verwendenden Tensid-Kombinationen.

Im Sinne der Erfindung werden die erfindungsgemäß zu verwendenden Tensid-Kombinationen vorzugsweise in Form von mit Wasser verdünnten Anwendungslösungen eingesetzt. Vorzugsweise enthalten derartige Anwendungslösungen die erfindungsgemäß zu verwendenden Tensid-Kombinationen in Konzentrationen von 0,0001 bis 1,5 Gew.-%, insbesondere von 0,0005 bis 0,5 Gew.-%. Solche gebrauchsfertigen Anwendungslösungen, die im Sinne der Erfindung zur Reinigung harter Oberflächen im Spritzverfahren eingesetzt werden, können gleichfalls stark sauer bis stark alkalisch sein (pH-Werte im Bereich von 1 bis 14) und weisen vorzugsweise pH-Werte im Bereich von 3,5 bis 11 auf. Die Herstellung solcher Anwendungslösungen erfolgt durch einfaches Vermischen der Tensid-Kombinationen mit Wasser.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Erfindungsgemäße Tensid-Kombinationen

Die nachstehend verwendeten Abkürzungen haben die folgende Bedeutung: EO = Ethylenoxid, PO = Propylenoxid

- A 10 Teile Hexanol + 10 EO
 - 1 Teil C_{12-18} -Fettalkohol + 2 E0 + 4 P0
- B 1 Teil Octanol + 4 EO
 - 1 Teil C_{12-18} -Fettalkohol + 3 E0 + 6 P0
- C 10 Teile Octadecenol + 2 EO
 - 1 Teil C_{12-18} -Fettalkohol + 3 EO + 6 PO
- D 1 Teil Decanol + 2,9 EO
 - 10 Teile C_{12-18} -Fettalkohol + 4 E0 + 5 P0
- E 1 Teil Octanol + 4 EO
 - 2 Teile C_{12-14} -Fettalkohol + 5 EO + 4 PO
- F 1 Teil Octanol + 4 EO
 - 5 Teile C_{12-18} -Fettalkohol + 3 E0 + 6 P0
 - 1 Teil C_{8-10} -Fettakohol + 4 E0-butylether
- G 1 Teil Hexanol + 2,5 EO
 - 1 Teil C_{12-14} -Fettalkohol + 5 E0 + 4 P0
 - 3 Teile C_{8-10} -Fettalkohol + 3 EO-butylether
- H 1 Teil Octanol + 4 EO
 - 1 Teil C₁₂₋₁₈-Fettalkohol + 4 EO + 5 PO

Beispiel 2

Reinigungsmittel-Grundlagen, als Zusätze zu den erfindungsgemäßen Tensid-Kombinationen

Grundlage 1:

- 55,3 Teile Wasser
- 7,0 Teile Ethanolamin
- 10,0 Teile Triethanolamin
- 8,0 Teile Diethanolamin
- 15,0 Teile Cg-Carbonsäure, verzweigt
- 1,0 Teile 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure
- 0,2 Teile Tolyltriazol
- 3,5 Teile Pentakaliumtriphosphat

Grundlage 2:

- 59.2 Teile Wasser
- 10,0 Teile Ethanolamin
- 10,0 Teile Triethanolamin
- 5,0 Teile Diisopropanolamin
- 5.0 Teile n-Octansäure
- 2,0 Teile Cq-Carbonsäure, verzweigt,
- 5,0 Teile Cg-Carbonsäure, verzweigt
- 3,0 Teile Borsäure
- 0,8 Teile Polyacrylat (MG ca. 1500)

Grundlage 3:

- 1 Teil Dinatriumtetraborat x 10 H₂0
- 1 Teil Tetranatriumdiphosphat x 10 H₂0

Grundlage 4:

72,3 Teile Wasser

9,0 Teile Kaliumhydroxid

2,5 Teile Natriumhydroxid

5,0 Teile Pentakaliumtriphosphat

5,0 Teile Kaliumglukonat

5,0 Teile Gemisch verzweigter Carbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen (Versaticsäure, Shell)

1,2 Teile 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure

Grundlage 5:

80,0 Teile Wasser
15,0 Teile o-Phosphorsäure
5,0 Teile Natriumhydroxid

Grundlage 6:

- 1 Teil Pentanatriumtriphosphat
 1 Teil Tetranatriumdiphosphat
- 1 Teil Trinatriumphosphat x 12 H₂O

Beispiel 3

Die anwendungstechnischen Eigenschaften der erfindungsgemäß zu verwendenden Tensid-Kombinationen gemäß Beispiel 1 wurden in Reinigungsmittel-Grundlagen gemäß Beispiel 2 in einer Labor-Spritzanlage geprüft. Bei dieser Prüfung wurden Stahlbleche (Qualität St 37), die mit Korrosionsschutzöl behaftet waren, mit wäßrigen Anwendungs-

lösungen, die in der nachstehenden Tabelle 1 näher charakterisiert sind, im Spritzverfahren (Spritzdruck 2,5 bis 5 bar) behandelt. Es wurden die Reinigungswirkung, das Schaumverhalten sowie die Benetzung der Blechoberflächen und das Ablaufverhalten der Anwendungslösungen von den Blechoberflächen visuell beurteilt.

13

In allen Fällen der in Tabelle 1 zusammengefaßten Einzelbeispiele zeigte sich eine gute Reinigungswirkung der getesteten Anwendungslösungen. Ferner ergab sich, daß die eingesetzten Anwendungslösungen bei den in Tabelle 1 angegebenen Temperaturen gut spritzbar waren und keine störenden Schaumentwicklungen zeigten. Die erhaltenen Resultate bezüglich "Benetzung" und "Ablaufverhalten" sind jeweils in Tabelle 1 in der Spalte "Bemerkungen" wiedergegeben.

Nachstehend werden die einzelnen Spalten von Tabelle 1 erläutert:

"Grundlage":

Angabe der Nummer der im jeweiligen Beispiel verwendeten Reinigungsmittel-Grundlage gemäß Beispiel 2.

"Tensid-Kombination":

Angabe der Bezeichnung (Nr.) der im jeweiligen Beispiel verwendeten Tensid-Kombination gemäß Beispiel 1;

"Anteil": bedeutet die jeweilige Konzentration der Tensid-Kombination bezogen auf die Reinigungsmittel-Grundlage in Gew.-%.

"Konzentration":

Konzentration des Reinigungsmittels in der Anwendungslösung in g/1.

"Wasserqualität":

Qualität des zur Bereitung der Anwendungslösungen jeweils verwendeten Wassers hinsichtlich der Wasserhärte; es bedeuten:

VEW = vollentsalztes Wasser

DIN = Wasserhärte 20 °d

BW = Brauchwasser, Härte ca. 16 °d.

"Spritztemperatur":

Temperatur der Anwendungslösung bei deren Anwendung im Spritzverfahren, ohne störende Schaumbildung.

Im Falle von Beispiel 3.8 wurden zusätzlich Aliminiumbleche behandelt. Hierbei waren keine unerwünschten Verfärbungen der Aluminiumoberfläche zu beobachten.

<u>T a b e l l e 1</u> Anwendungstechnische Untersuchungen

Bemerkungen	gleichmäßige Benetzung + gleichmäßiger Ablauf	wie in Bsp. 3.1	schneller Ablauf ohne Tronfenbildung	sehr gleichmäßige	wie in Bsp. 3.4			
Spritz- temp. ab (°C)	40	50	30	55	20	20	35	45
Wasser- qualität	VEW	VEW	DIN	VEW	VEW	VEW	BW	ВМ
Konzen- tration (g/l)	15	10	10	15	20	10	ഗ	20
<pre>Tensid-Kombination Nr. Anteil (Gew%)</pre>	2	2	2	m	ਜ	2	4	en .
	æ	Ω	บ	ದು	¥	¥	ф	도
Bsp. Grund- Nr. lage Nr.		1	7	4	4	9	9	2
Bsp.	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8

Fortsetzung

Fortsetzung Tabelle 1

Bsp.	Grund-	Tensid	Tensid-Kombination	Konzen-	Wasser-	Spritz-	Spritz- Bemerkungen
Nr.	Nr. lage	Nr.	Anteil	tration	qualität	temp.	
	Nr.		(Gew%)	(d/1)		ab (°C)	
3.9	3	ບ	2	20	BW	20	schneller Ablauf der
							Lösung ohne Tropfen-
							bildung
3.10	Э	Ω	4.	20	BW	25	sehr gleichmäßige
							Benetzung
3.11	1	뚀	7	10	VEW	30	gleichmäßige Benetzung
							+ gleichmäßiger Ablauf
3.12	2	ſ u	က	10	VEW	40	wie in Bsp. 3.11
3.13	7	ტ	2	20	DIN	35	schneller Ablauf ohne
							Tropfenbildung
3.14	æ	ღ	e .	15	BW	30	sehr gleichmäßige
							Benetzung
3.15	ı	Н	100	10	ВМ	45	wie in Bsp. 3.14
3.16	ī	Ŀı	100	S	DIN	35	wie in Bsp. 3.13

<u>.</u>



<u>Vergleichsbeispiel</u>

In Vergleichsversuchen wurde die Komponente a der erfindungsgemäß zu verwendenden Tensid-Kombination - Octanol + 4 EO - alleine in einem Test gemäß Beispiel 3 geprüft. Dieses Tensid wurde hierbei in einer Konzentration von 1 Gew.-% in den in Tabelle 1 angegebenen Reinigungsmittel-Grundlagen bei Spritztemperaturen zwischen 20 und 70 °C und einem Spritzdruck von 3 bar - Wasserqualität: VEW - eingesetzt.

In allen Fällen zeigte sich hierbei eine sehr starke, störende Schaumentwicklung.

Patentansprüche

- Verwendung einer Kombination nichtionischer Tenside, enthaltend:
- (a) mindestens ein Alk(en)yl-ethoxylat der allgemeinen Formel (I)

$$R^{1}-0-(CH_{2}CH_{2}O)_{n}-H$$
 (I)

in der \mathbb{R}^1 einen linearen oder verzweigten Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 18 C-Atomen oder einen cyclischen Alkylrest mit 5 bis 6 C-Atomen und n eine Zahl im Bereich von 2 bis 12 bedeuten,

und

(b) mindestens ein Alk(en)yl-ethoxylatpropoxylat der allgemeinen Formel (II)

$$R^2-0-(CH_2CH_2O)_p-A-H$$
 (II)

in der R^2 einen linearen oder verzweigten Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 18 C-Atomen oder einen cyclischen Alkylrest mit 5 bis 6 C-Atomen, p eine Zahl im Bereich von 2 bis 10 und A Reste vom Typ $-(CH_2-CH(CH_3)-0)_q$ - und $-(CH(CH_3)-CH_2-0)_r$ - bedeuten, wobei die Summe (q+r) eine Zahl im Bereich von 2 bis 8 ist.

wobei das Gewichtsverhältnis der Komponenten a : b im Bereich von 10 : 1 bis 1 : 10 liegt, zur Reinigung von harten Oberflächen.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente a der Tensid-Kombination mindestens ein Alk(en)ylethoxylat der allgemeinen Formel (I), in der \mathbb{R}^1 einen linearen Al-



kylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 18 C-Atomen und n eine Zahl im Bereich von 2 bis 10 bedeuten, eingesetzt wird.

- 3. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente b der Tensid-Kombination mindestens ein Alkyl-ethoxylat-propoxylat der allgemeinen Formel (II), in der R^2 einen linearen Alkylrest mit 8 bis 18 C-Atomen, p eine Zahl im Bereich von 2 bis 5 und A die vorstehend genannten Reste bedeuten, wobei die Summe (q+r) eine Zahl im Bereich von 4 bis 6 ist, eingesetzt wird.
- 4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Tensid-Kombination als zusätzliche Komponente c mindestens einen Alk(en)yl-ethoxylat-mischether der allgemeinen Formel (III)

$$R^{3}-0-(CH_{2}CH_{2}O)_{S}-R^{4}$$
 (III)

in der R^3 einen linearen oder verzweigten Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 18 C-Atomen oder einen cyclischen Alkylrest mit 5 bis 6 C-Atomen, s eine Zahl im Bereich von 2 bis 12 und R^4 einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen bedeuten, enthält, wobei das Gewichtsverhältnis der Komponenten (a + b) : c im Bereich von 1 : (0,1 bis 4) liegt.

5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als zusätzliche Komponente c der Tensid-Kombination mindestens ein Alkyl-ethoxylat-mischether der allgemeinen Formel (III), in der \mathbb{R}^3 einen linearen Alkylrest mit 8 bis 10 C-Atomen, s eine Zahl im Bereich von 3 bis 5 und \mathbb{R}^4 einen n-Butylrest bedeuten, eingesetzt wird.

- 6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Tensid-Kombination zusätzlich Gerüstsubstanzen und/oder Komplexbildner, Korrosionsinhibitoren sowie Basen oder Säuren enthält.
- 7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Tensid-Kombination in mit Wasser verdünnten Anwendungslösungen in Konzentrationen von 0,0001 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,0005 bis 0,5 Gew.-%, eingesetzt wird.

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM



Internationales Bûro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5:

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 91/09925

C11D 1/825, 1/72

A3

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

11. Juli 1991 (11.07.91)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP90/02170

(22) Internationales Anmeldedatum:

13. Dezember 1990 (13.12.90)

(30) Prioritätsdaten:

P 39 42 727.7

22. Dezember 1989 (22.12.89) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HEN-KEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GEKE, Jürgen [DE/DE]; Stoffeler Damm 108, D-4000 Düsseldorf (DE). STE-DRY, Bernd [DE/DE]; Eichendorffstraße 11, D-4152 Kempen 1 (DE). HIRTHE, Raina [DE/DE]; Lübecker Straße 5, D-5000 Köln 40 (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGE-SELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP-Patentabteilung, Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.

Ver**e**Contlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Von Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchen 9. Januar 1992 (09.01.92)

(54) Title: USE OF A COMBINATION OF NON-IONIC SURFACE-ACTIVE AGENTS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG EINER KOMBINATION NICHTIONISCHER TENSIDE

(57) Abstract

The invention concerns the use, for cleaning hard surfaces, of a combination of non-ionic surface-active agents, the combination containing: (a) at least one alk(en)yl ethoxylate of general formula (I): R1-O-(CH2CH2O)n-H, in which R1 is a straightchain or branched-chain alkyl or alkenyl group with 6-18 C-atoms or a cyclic alkyl group with 5-6 C-atoms, and n is a number in the range from 2 to 12, and (b) at least one alk(en)yl ethoxylate propoxylate of general formula (II): R2-O-(CH₂CH₂O)_p-A-H, in which R² is a straight-chain or branched-chain alkyl or alkenyl group with 6-18 C-atoms or a cyclic alkyl group with 5-6 C-atoms, p is a number in the range 2 to 10 and A is a group of the type -(CH2-CH(CH3)-O)q- or -(CH(CH₃)-CH₂-O)₁-, the sum q + r being a number in the range from 2 to 8, the ratio by weight of components a and b being in the range from 10:1 to 1:10.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung einer Kombination nichtionischer Tenside, enthaltend: (a) mindestens ein Alk(en)yl-ethoxylat der allgemeinen Formel (I): R1-O-(CH2CH2O)n-H, in der R1 einen linearen oder verzweigten Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 18 C-Atomen oder einen cyclischen Alkylrest mit 5 bis 6 C-Atomen und n eine Zahl im Bereich von 2 bis 12 bedeuten, und (b) mindestens ein Alk(en)yl-ethoxylatpropoxylat der allgemeinen Formel (II): R2-O-(CH₂CH₂O)_p-A-H, in der R² einen linearen oder verzweigten Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 18 C-Atomen oder einen cyclischen Alkylrest mit 5 bis 6 C-Atomen, p eine Zahl im Bereich von 2 bis 10 und A Reste vom Typ -(CH₂-CH(CH₃)-O)_q-und -(CH(CH₃)-CH₂-O)_r- bedeuten, wobei die Summe (q + r) eine Zahl im Bereich von 2 bis 8 ist, wobei das Gewichtsverhältnis der Komponenten a:b im Bereich von 10:1 bis 1:10 liegt, zur Reinigung von harten Oberslächen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	PI	Finnland	MN	Mongolei
22	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
- B.E	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinca	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korca	su	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Techad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
		LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CS	Tschechoslowakei		Monaco		
DE	Deutschland	MC			
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT International Application No PCT/EP 90/02170

I. CLASS	FICATION OF SUBJECT MATTER (if several classific	cation symbols apply, Indicate all) 6	
According	to International Patent Classification (IPC) or to both Natio	nal Classification and IPC	
Int. Cl	_		
	SEARCHED		
	Minimum Document	ation Searched 7	
Classificatio	n System C	lassification Symbols	
	1		
Int. C	.5 C 11 D		
	Documentation Searched other the to the Extent that such Documents	ian Minimum Documentation are included in the Fields Searched ^a	
III. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		D. L Claim No. 11
Category *	Citation of Document, 11 with Indication, where appr	opriate, of the relevant passages 12	Relevant to Claim No. 13
X .	GB, A, 2204321 (SANDOZ LTD) 9 No 1, line 8 - page 2, line 6 - page 1,4-7,12,13; claims 4-6,9-12,13	ge 3, line 10; examples	1-3,6,7
Υ			4,5
Υ	EP, A, 0343503 (HENKEL KG et al see the whole document	.) 29 November 1989	4-7
Α	& WO, A, 8911525 (HENKEL KG et	al.)	1-3
Y	EP, A, 0343504 (HENKEL KG et al & WO, A, 8911524 (HENKEL K.G. e	.) 29 November 1989 t al.)	4-7
Α	EP, A, 0254208 (HENKEL KG et al see the whole document	.) 27 January 1988	1-7
Α	EP, A, 0272574 (HENKEL KG et al	.) 29 June 1988	
Α	US, A, 3707506 (W. LOZO) 26 Dec	ember 1972	·
]			
1			
		•	
"A" dod con "E" ear	al categories of cited documents: 10 ument defining the general state of the art which is not sidered to be of particular relevance ier document but published on or after the international g date	"T" later document published after to priority date and not in conflicted to understand the principle invention of particular relevantion cannot be considered novel or	or theory underlying the
"L" doc whi cita	ument which may throw doubts on priority claim(s) or ch is cited to establish the publication date of another tion or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevant cannot be considered to involve document is combined with One	ce; the claimed invention an inventive step when the or more other such docu-
"P" doc	cument referring to an oral disclosure, use, exhibition or er means cument published prior to the international filing date but or than the priority date claimed	ments, such combination being of in the art. "å" document member of the same is	obvious to a person skilled
	e Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Se	arch Report
1	1991 (03.05.91)	28 June 1991 (28.06.9	
Internation	nal Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
FUROP	EAN PATENT OFFICE		

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9002170 SA 42908

This annex tists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 25/06/91

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	
GB-A- 2204321	09-11-88	CH-A- DE-A- FR-A-	676994 3814207 2614898	28-03-91 17-11-88 10-11-88
EP-A- 0343503	29-11-89	DE-A- WO-A- EP-A-	3818062 8911525 0415988	07-12-89 30-11-89 13-03-91
EP-A- 0343504	29-11-89	DE-A- WO-A- EP-A-	3818014 8911524 0415970	30-11-89 30-11-89 13-03-91
EP-A- 0254208	27-01-88	JP-A- US-A-	63035697 4780237	16-02-88 25-10-88
EP-A- 0272574	29-06-88	DE-A- US-A-	3643895 4965014	30-06-88 23-10-90
US-A- 3707506	26-12-72	None		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 90/02170

1. KLASSIFIKATIO	N DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei me	ehreren Klassifikationssymbolen sind atte ar	nzugeben)6
Nach der Internat	ionalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der na		
Int.CI ⁵	C 11 D 1/825, C 11 D 1/	72	
II. RECHERCHIERT	TE SACHGEBIETE Recherchierter Min		
		lassifikationssymbole	
Klassifikationssystem			
Int.Cl. ⁵	C 11 D	· 	
	Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff get unter die recherchierten	nörende Veröffentlichungen, soweit diese Sachgebiete fallen ⁸	
III. EINSCHLÄGIGE	VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art* Kennzeid	chnung der Veröffentlichung ¹¹ ,soweit erforderlich	unter Angabe der maßgeblichen Teile 12	Betr. Anspruch Nr. 13
	B, A, 2204321 (SANDOZ LTD 9. November 1988 siehe Seite 1, Zeile 8)	1-3,6,7
Y	Seite 3, Zeile 10; Bei Ansprüche 4-6,9-12,13	spiele 1,4-7,12,13;	4,5
Y E	P, A, 0343503 (HENKEL KG 29. November 1989		4-7
A	siehe das ganze Dokume & WO, A, 8911525 (HENK	EL KG et al.)	1-3
Y E	P, A, 0343504 (HENKEL KG 29. November 1989 & WO, A, 8911524 (HENK		4-7
"A" Veroffentlichu definiert, aber "E" älteres Dokum tionalen Anmei	nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist ent, das jedoch erst am oder nach dem interna- idedatum veröffentlicht worden ist	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach di meldedatum oder dem Prioritätsdatun ist und mit der Anmeldung nicht koll Verständnis des der Erfindung zugr oder der ihr zugrundeliegenden Theori	n veröffentlicht worden idiert, sondern nur zum undeliegenden Prinzips
zweifelhaft ers fentlichungsdat nannten Veröff anderen beson "O" Veröffentlichu eine Benutzun bezieht	cheinen zu lassen, oder durch die das Verbi- tum einer anderen im Recherchenbericht ge- entlichung belegt werden soll oder die aus einem oderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) ng, die sich auf eine mündliche Offenbarung, g, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen ng, die vor dem internationalen Anmeldeda- odem beenspruchten Prioritätsdatum veröffent-	"X" Veröffentlichung von besonderer Bed te Erfindung kann nicht als neu oder a keit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bed te Erfindung kann nicht als auf erfil ruhend betrachtet werden, wenn die einer oder mehreren anderen Veröffer gorie in Verbindung gebracht wird un einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselb	auf erfinderischer Tätig- autung; die beanspruch- nderischer Tätigkeit be- e Veröffentlichung mit ntlichungen dieser Kate- id diese Verbindung für
IV. BESCHEINIGU			
Datum des Absci	hlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Reche	rchenberichts
. :	3. Mai 1991	28 JUN 19	1917
Internationale R	echerchenbehörde	Unterschrift des bevollmachtigten Bedien	AZELAAR

1	III. EIN	SCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blett 2)	PCT/	EP 90/02170 -
	Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maße	eblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
	A	EP, A, 0254208 (HENKEL KG et al.) 27. Januar 1988		1-7
	• А	siehe das ganze Dokument EP, A, 0272574 (HENKEL KG et al.)		·
	•••	29. Juni 1988	·	
	A	US, A, 3707506 (W. LOZO) 26. Dezember 1972		
1				
			·	
			·	
				·



EP 9002170 SA 42908

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten n dessem Annang sitte de Pringiretet de la seconda de la s

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitgi Pati	Datum der Veröffentlichung	
GB-A- 2204321	09-11-88	CH-A- DE-A- FR-A-	676994 3814207 2614898	28-03-91 17-11-88 10-11-88
EP-A- 0343503	29-11-89	DE-A- WO-A- EP-A-	3818062 8911525 0415988	07-12-89 30-11-89 13-03-91
EP-A- 0343504	29-11-89	DE-A- WO-A- EP-A-	3818014 8911524 0415970	30-11-89 30-11-89 13-03-91
EP-A- 0254208	27-01-88	JP-A- US-A-	63035697 4780237	16-02-88 25-10-88
EP-A- 0272574	29-06-88	DE-A- US-A-	3643895 4965014	30-06-88 23-10-90
US-A- 3707506	26-12-72	Keine		

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82